

Rec'd PCT 07 JUL 2004

10/500997  
PCT/JP03/00571

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

22.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 1月23日

REC'D 21 MAR 2003

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-013992

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-013992 ]

出 願 人  
Applicant(s):

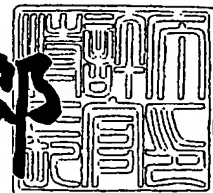
日華化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月 4日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3012515

BEST AVAILABLE COPY

特 2 0 0 2 - 0 1 3 9 9 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 20021005

【提出日】 平成14年 1月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C317/14  
C07C315/06

【発明者】

【住所又は居所】 福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社  
内

【氏名】 吉野 豪

【発明者】

【住所又は居所】 福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社  
内

【氏名】 友田 裕一

【発明者】

【住所又は居所】 福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社  
内

【氏名】 谷口 範洋

【発明者】

【住所又は居所】 福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社  
内

【氏名】 五十嵐 和明

【発明者】

【住所又は居所】 福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社  
内

【氏名】 長谷川 剛夫

【特許出願人】

【識別番号】 000226161

【住所又は居所】 福井県福井市文京4丁目23番1号

特2002-013992

【氏名又は名称】 日華化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075351

【弁理士】

【氏名又は名称】 内山 充

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 046983

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9718841

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

フェノールと硫酸若しくはフェノールスルホン酸との脱水反応により得られる4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールスルホン酸及びフェノールを含有する混合物から、晶析により4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離して、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上である混合物とし、該混合物の溶媒組成をフェノール：水の重量比10：90～90：10に調整して2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶析させ、ろ別することを特徴とする2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【請求項2】

請求項1記載の方法において2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをろ別する際に発生したろ液にフェノールと硫酸を加え、脱水反応することにより得られる4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールスルホン酸及びフェノールを含有する混合物から、晶析により4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離して、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上である混合物とし、該混合物の溶媒組成をフェノール：水の重量比10：90～90：10に調整して2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶析させ、ろ別することを特徴とする2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2,4'-

ジヒドロキシジフェニルスルホンを含む反応混合物より2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを効率よく分離し、さらに反応混合物に含まれるフェノールスルホン酸を原料として有効利用することができる2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

フェノールと硫酸との脱水縮合反応により、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物を得ることができる。これらのうち、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは、耐熱性の高いエンジニアリングプラスチックであるポリエーテルスルホンの原料として、あるいは、ポリカーボネートなどの耐熱性を向上させるモノマーとして知られている。一方、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは、感熱記録材料用の顕色剤として使用され、特に発色性に優れ、地肌カブリが少なく、保存性の良好な感熱記録紙を得ることができる有用な化合物である。

フェノールと硫酸との脱水縮合反応の生成物は、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物となる。そのために、純度の高い4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン又は2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを得るためには、両者を分離する必要がある、さまざまな分離方法が検討されている。

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの分離方法として、例えば、特開昭57-77667号公報には、ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物から高純度の4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離する方法として、異性体混合物をフェノールに加熱溶解させたのち、系を冷却して4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのみをフェノールとの付加化合物として晶析させて分離し、次いで加熱処理して4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を取得する方法が提案されている。特開昭50-106936号公報には、異性体含有量の少ない4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法として、フェノールと硫酸の反応生成物を、濃度3～35重量%のフェノール水溶液と接触させ、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶出分離する方法が提案されてい

る。しかし、これらの方法では、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと分離した残余の混合物から、さらに2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと分離することは困難である。

特開平10-25277号公報には、高純度の2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとを工業的に有利に併産することができる方法として、フェノールとスルホン化剤をo-ジクロロベンゼン溶媒中で反応させ、反応終了時に、反応液中の未反応フェノールとo-ジクロロベンゼンの合計量に対する未反応フェノールの割合を2~20重量%、未反応フェノールとo-ジクロロベンゼンの合計量をジヒドロキシジフェニルスルホンの理論収量の2~7重量倍として、反応液から4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを析出させて分離し、次いでろ液から2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離する方法が提案されている。しかし、この方法は、塩素系有機溶剤を使用するために、溶剤回収設備が必要であり、環境上の問題も引き起こしやすい。

特開平9-40635号公報には、高純度の2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを効率よく製造する方法として、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物を、アルカリ金属の水酸化物の存在下に、水溶液中で2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをジアルカリ金属塩として溶存せしめ、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをモノアルカリ金属塩として析出せしめる方法が提案されている。しかし、この方法によれば、分離のために大量の水酸化ナトリウムと硫酸を使用するので、コスト的な効率が悪いという欠点がある。

### 【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを含有する反応混合物より2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを経済的に有利に効率よく分離し、さらに反応混合物に含まれるフェノールスルホン酸を原料として有効利用することができる2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上である異性体混合物は、フェノール：水の重量比が10：90～90：10である溶媒から、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンが選択的に晶析し、さらに、該晶析物をろ別したる液は、ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造する原料として有効利用し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

(1) フェノールと硫酸若しくはフェノールスルホン酸との脱水反応により得られる4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールスルホン酸及びフェノールを含有する混合物から、晶析により4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離して、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上である混合物とし、該混合物の溶媒組成をフェノール：水の重量比10：90～90：10に調整して2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶析させ、ろ別することを特徴とする2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、及び、

(2) 第1項記載の方法において2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをろ別する際に発生したる液にフェノールと硫酸を加え、脱水反応することにより得られる4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールスルホン酸及びフェノールを含有する混合物から、晶析により4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離して、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上である混合物とし、該混合物の溶媒組成をフェノール：水の重量比10：90～90：10に調整して2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶析させ、ろ別することを特徴とする2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、

を提供するものである。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

本発明の 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法においては、フェノールと硫酸若しくはフェノールスルホン酸との脱水反応により得られる 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールスルホン酸及びフェノールを含有する混合物から、晶析により 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離して、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上である混合物とし、該混合物の溶媒組成をフェノール：水の重量比 10：90～90：10 に調整して 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶析させ、ろ別する。

フェノールと硫酸及び／又はフェノールスルホン酸を混合し、加熱して生成する水をフェノールとの共沸混合物として留去することにより、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを含有する反応混合物を得ることができる。反応は、減圧下に行うことが好ましい。必要に応じて、反応中にフェノールを追加し、水との共沸により系外に留出したフェノールを補うことが好ましい。通常は、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの方が、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンよりも多量に生成する。

フェノールと硫酸の反応に際しては、ホスホン酸、ホスフィン酸、リン酸などのリン化合物を共存させることができる。このようなリン化合物を共存させることにより、生成するジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物中の 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量を高めることができる。フェノールと硫酸の反応により得られる反応混合物は、通常は硫酸に対する収率として 10% ないし 30% に相当するフェノールスルホン酸を含んでいる。

【 0 0 0 6 】

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上であるジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物のフェノール－水混合溶媒又はフェノールに対する溶解度は、フェノール：



水の重量比が70:30以上であると、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの溶解度が2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの溶解度よりも低い。図1は、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンが重量比50:50で存在する場合の温度とフェノールに対する各異性体の溶解度の関係を示すグラフである。したがって、フェノールと硫酸及び/又はフェノールスルホン酸との脱水反応により得られる反応混合物を、フェノール:水の重量比が70:30以上である混合溶媒又はフェノールを用いて晶析すると、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを選択的に晶析させることができる。

反応混合物中には水はほとんど含まれないので、反応混合物にフェノールを添加して4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶析させることが好ましい。フェノールの添加量は、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶析させる別して得られるる液中の2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上となるように、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶析出量を溶解度より計算して求めることができる。反応混合物にフェノールを添加し、液全体が均一になるまで昇温したのち、冷却し、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を十分に成長させ、ろ別により4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を分離し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上であるる液を得ることができる。ろ別により分離された4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶は、フェノール及びフェノールスルホン酸を含むので、熱水により洗浄して乾燥することが好ましい。得られる4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは、純度95重量%以上である。

#### 【0007】

ろ別により得られる2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上である混合物を含むる液は、溶媒組成をフェノール:水の重量比10:90~90:10に調整する。図2は、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンが重量比50:50で存在する場合の30℃における溶媒組成と各異

性体の溶解度の関係を示すグラフである。溶媒組成と各異性体の溶解度の関係から、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを選択的に晶析させるために必要な溶媒の組成と量を計算して求めることができる。フェノールと水の重量比は、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの溶解度が低く、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの溶解度の差が大きい組成を選択することが好ましい。通常は、ろ液中に含まれるフェノールを留去し、水を加えることにより、溶媒の組成と量を調整することができる。ろ液からのフェノールの留去は、減圧下に120℃以下で行うことが好ましい。温度が120℃を超えると、フェノールとフェノールスルホン酸の間で脱水反応が起こり、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンが生成するおそれがある。

フェノールの留去と水の添加により溶媒の組成と量を調整した混合物は、液全体が均一な状態になるまで昇温したのち、冷却することにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を選択的に析出させ、ろ別する。冷却温度は、室温付近とすることが好ましい。ろ別操作中に温度が下がると、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンが析出し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶の純度が低下するとともに、混合物が泥状になりろ過が困難となるおそれがある。ろ別した結晶は、フェノールとフェノールスルホン酸を含むために水で洗浄し、乾燥させることが好ましい。得られる2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは、純度85重量%以上である。

#### 【0008】

本発明方法においては、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをろ別する際に発生するろ液を、ジヒドロキシジフェニルスルホン製造の原料として利用する。2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをろ別する際に発生するろ液には、フェノール、フェノールスルホン酸及び水が含まれるので、単離が困難であったフェノールスルホン酸を原料として利用し、ジヒドロキシジフェニルスルホン製造の原料を節減することができる。ろ液は、蒸留により水を除去したのち、フェノールと硫酸を加えて脱水反応することができ、あるいは、ろ液にフェノールと硫酸を加えて加熱し、ろ液に含まれていた水を脱水反応で生成した水とともに留去することもできる。

2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをろ別する際に発生したる液にフェノールと硫酸を加え、脱水反応することにより得られる4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールスルホン酸及びフェノールを含有する混合物は、フェノールと硫酸との脱水反応により得られる4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールスルホン酸及びフェノールを含有する混合物と全く同様にして、晶析により4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上である混合物とし、該混合物の溶媒組成をフェノール：水の重量比10：90～90：10に調整して2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶析させ、ろ別することができる。さらに、このろ別の際に発生するフェノールとフェノールスルホン酸を含むる液は、フェノールと硫酸及びフェノールスルホン酸との脱水反応によるジヒドロキシジフェニルスルホン製造の原料として繰り返し使用することができる。

本発明方法によれば、工業的に有用な4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを、反応混合物から特別な溶剤や、薬品を使用することなく分離することができ、反応混合物中に含まれる未反応のフェノールスルホン酸を、次の脱水反応に原料として用い、有効活用することができる。本発明方法において、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの分離に用いる溶媒の一つであるフェノールは、ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造に用いる原料であり、他の溶媒である水はジヒドロキシジフェニルスルホンの製造の際に発生する副生物であるので、本発明方法は、新たな回収装置や精製装置を必要とすることなく、経済的に実施することができる。

【0009】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

なお、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフ

ェニルスルホン、フェノールスルホン酸及びフェノールの含有量は、高速液体クロマトグラフィーにより定量した。

#### 実施例 1

反応器に、フェノール 1,296 g、硫酸 529 g 及びホスホン酸 38 g を仕込み、74.6～34.7 kPa の減圧下、150～165℃で6時間脱水反応を行った。この間のフェノールと水の混合物からなる留出液の量は、547 g であった。

反応器にフェノール 267 g を加え、34.7～13.3 kPa の減圧下、2時間脱水反応を行った。留出液の合計量は、675 g になった。ここで、反応器にフェノール 267 g を加え、34.7～13.3 kPa の減圧下、2時間脱水反応を行った。留出液の合計量は、806 g になった。さらに、反応器にフェノール 267 g を加え、34.7～13.3 kPa の減圧下、2時間脱水反応を行って反応を終了した。留出液の合計量は、913 g になった。

得られた反応混合物の量は 1,751 g であり、含有される不揮発分の組成比は、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 44 重量%、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 20 重量%、フェノールスルホン酸 10 重量%、フェノール 24 重量% その他の成分 2 重量% であった。仕込んだ硫酸に対するジヒドロキシジフェニルスルホンの収率は、82% であった。

脱水反応で得られた反応混合物 1,751 g に、フェノール 683 g を加え、120℃まで昇温し、液全体が均一な状態とした。均一な状態から徐々に温度を下げて60℃にし、1時間そのままの温度で攪拌して4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を成長させた。析出した結晶をろ別し、水で洗浄したのち乾燥し、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶 629 g を得た。得られた結晶の純度は、95 重量% であった。また、ろ別に際して、ろ液 1,767 g が得られ、ろ液中の4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの重量比は 35 : 65 であった。

このろ液から、減圧下に120℃以下でフェノール 865 g を留去したのち、水 515 g を添加し、混合物の溶媒組成をフェノール：水の重量比 30 : 70 に調整した。この混合物を90℃まで昇温し、液全体が均一な状態とした。均一な

状態から徐々に温度を下げて30℃にし、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を析出させた。析出した結晶をろ別し、水で洗浄したのち乾燥し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶274gを得た。得られた結晶の純度は、85重量%であった。また、ろ別に際してろ液1,034gが得られた。

## 【0010】

## 実施例2

実施例1において2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶をろ別して得られたろ液1,034gを、減圧下に120℃以下で、水とフェノールの混合液497gを留去して濃縮した。留出液のフェノール濃度は、12重量%であった。濃縮ろ液の量は538gであり、含有される不揮発分の組成比は、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン25重量%、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン13重量%、フェノールスルホン酸25重量%、フェノール25重量%、その他の成分12重量%であった。

反応器に、この濃縮ろ液359g、フェノール1,200g、硫酸432g及びホスホン酸16gを仕込み、74.6～34.7kPaの減圧下、150～165℃で6時間脱水反応を行った。この間のフェノールと水の混合物からなる留出液の量は、547gであった。

反応器にフェノール267gを加え、34.7～13.3kPaの減圧下、2時間脱水反応を行った。留出液の合計量は、671gになった。ここで、反応器にフェノール267gを加え、34.7～13.3kPaの減圧下、2時間脱水反応を行った。留出液の合計量は、810gになった。さらに、反応器にフェノール267gを加え、34.7～13.3kPaの減圧下、2時間脱水反応を行って反応を終了した。留出液の合計量は、960gになった。

得られた反応混合物の量は1,846gであり、含有される不揮発分の組成比は、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン43重量%、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン19重量%、フェノールスルホン酸8重量%、フェノール27重量%、その他の成分3重量%であった。

この脱水反応で得られた反応混合物1,846gを、実施例1と同様に処理し

て、純度 9 5 重量%の 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶 6 0 1 g と、純度 9 0 重量%の 2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶 2 2 3 g を得た。

### 実施例 3

実施例 1 と同様にして、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶のろ別までの操作を行い、ろ液中の 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンと 2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの重量比が 3 5 : 6 5 であるろ液 1, 7 5 8 g を得た。

このろ液から、減圧下に 1 2 0 °C 以下でフェノールを 7 1 8 g を留去したのち、水 3 6 8 g を添加し、混合物の溶媒組成をフェノール；水の重量比 5 0 : 5 0 に調整した。この混合物を 9 0 °C まで昇温し、液全体が均一な状態とした。均一な状態から徐々に温度を下げて 3 0 °C にし、2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を析出させた。析出した結晶をろ別し、水で洗浄したのち乾燥し、2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶 2 6 2 g を得た。得られた結晶の純度は、8 6 重量%であった。

【0 0 1 1】

### 【発明の効果】

本発明方法によれば、有機溶媒や、大量の酸、アルカリを使用することなく、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンと 2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物から、高純度の 2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンを、容易にかつ高収率で得ることができる。また、2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンのろ別の際に発生するろ液中に含まれる未反応のフェノールスルホン酸を、次の反応の原料の一部として用いることができ、2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造する際の原料を節減することができる。

### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

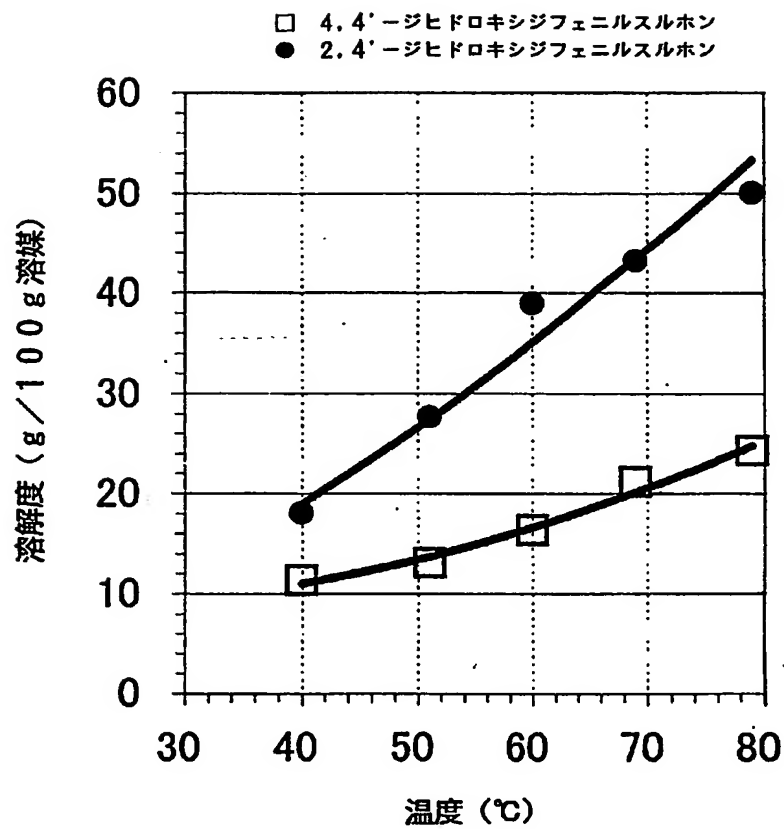
図 1 は、ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物の溶解度曲線である。

#### 【図 2】

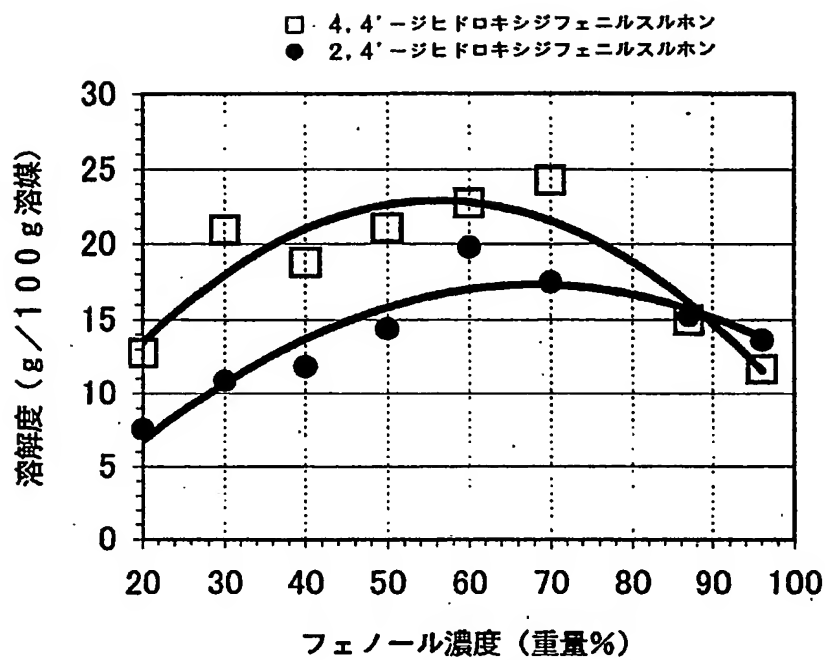
図 2 は、ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物の溶解度曲線である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(4,4'-DDS)と2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(2,4'-DDS)を含有する反応混合物より2,4'-DDSを経済的に有利に効率よく分離し、さらに反応混合物に含まれるフェノールスルホン酸を原料として有効利用することができる2,4'-DDSの製造方法を提供する。

【解決手段】

フェノールと硫酸若しくはフェノールスルホン酸との脱水反応により得られる4,4'-DDS、2,4'-DDS、フェノールスルホン酸及びフェノールを含有する混合物から、晶析により4,4'-DDSを分離して、2,4'-DDSの含有量が4,4'-DDSの含有量以上である混合物とし、該混合物の溶媒組成をフェノール：水の重量比10：90～90：10に調整して2,4'-DDSを晶析させ、ろ別する2,4'-DDSの製造方法、並びに、ろ別の際に発生するろ液を次の脱水反応の原料として利用する2,4'-DDSの製造方法。

【選択図】 図2

特2002-013992

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000226161]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 福井県福井市文京4丁目23番1号  
氏 名 日華化学株式会社